

被动式 NO_x 吸附剂 Pd/ZSM-5 的性能影响因素

潘柔杏¹, 于庆君^{1,2}, 易红宏^{1,2}, 高凤雨^{1,2}, 孟宪政¹, 刘媛媛¹, 唐晓龙^{1,2}

(1. 北京科技大学能源与环境工程学院, 北京 100083; 2. 工业典型污染物资源化处理北京市重点实验室, 北京 100083)

摘 要: 柴油车尾气 NO_x 后处理技术对冷启动阶段 NO_x 净化效果较差, 被动 NO_x 吸附剂(PNA)应运而生。分别采用等体积浸渍法和离子交换法将 1% Pd 负载于 $m(\text{Si})/m(\text{Al})$ 为 11.5 的 ZSM-5 分子筛, 获得 Pd/ZSM-5 PNA 材料。考察反应气氛(有无 O₂ 和 H₂O)对 2 种不同 Pd 负载方式 PNA 吸附-释放 NO_x 性能的影响。采用 X 射线衍射、N₂ 吸附-脱附曲线测定、透射电子显微镜、原位漫反射 Fourier 变换红外光谱和 NH₃ 程序升温脱附手段, 从 Pd/ZSM-5 结构性质, Pd 物种形态和酸性质分析以上因素的影响作用机制, 并进一步评价预处理气氛中 O₂ 作用。结果表明: 反应气和预处理气氛存在 O₂ 及等体积浸渍法中存在更多 NO 活性吸附位点从而提高 Pd/ZSM-5 的 NO 吸附能力。此外, O₂ 促进 NO_x 低温(~200 °C)释放, 等体积浸渍法使释放温度降至 430 °C, 有利于材料再生。H₂O 抑制了 NO 吸附, 但可提高 NO_x 高温释放能力。为设计高性能 Pd/分子筛提供建议, 具备高吸附-释放能力是开发高性能 PNA 的重要前提。

关键词: 被动式; 氮氧化物; 吸附剂; 分子筛; 吸附-释放

中图分类号: X511 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)07-1945-10

网络出版时间: 2022-05-30



Performance of Passive NO_x Adsorbent Pd/ZSM-5

PAN Rouxing¹, YU Qingjun^{1,2}, YI Honghong^{1,2}, GAO Fengyu^{1,2}, MENG Xianzheng¹, LIU Yuanyuan¹, TANG Xiaolong^{1,2}

(1. Company School of Energy and Environmental Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;

2. Beijing Key Laboratory of Resource-oriented Treatment of Industrial Pollutants, Beijing 100083, China)

Abstract: The existing NO_x post-treatment techniques of diesel vehicle exhaust have a poor performance during the cold start, passive NO_x adsorbent (PNA) is thus proposed. In this paper, Pd/ZSM-5 PNA was obtained by loading 1% Pd onto ZSM-5 zeolite in Si/Al ratio of 11.5 via incipient wetness impregnation and ion exchange, respectively. The effect of reaction atmosphere (with or without O₂ and H₂O) on the adsorbed-released NO_x performance of PNA with two Pd loading methods was investigated. The mechanism of the factors affecting the structure properties, Pd species state and acid properties of Pd/ZSM-5 was analyzed by X-ray diffraction, N₂ adsorption-desorption isotherm, transmission electron microscopy, *in-situ* diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy and NH₃-temperature programmed desorption, respectively. The O₂ effect in the pretreatment atmosphere was further evaluated. The results show that there are more NO active adsorption sites with O₂ in pretreatment and reaction atmosphere during incipient wetness impregnation, thus improving the NO adsorption capacity of Pd/ZSM-5. In addition, O₂ promotes the release of NO_x at a lower temperature (~200 °C), and an incipient wetness impregnation method reduces the release temperature to 430 °C, which is conducive to the material regeneration. H₂O inhibits NO adsorption, but promotes NO_x release capacity at a higher temperature. This work can provide a reference for the design of high-performance Pd/zeolites. High adsorption-release capacity is the important prerequisite for the development of high-performance PNA.

Keywords: passive; nitrogen oxide; adsorbent; molecular sieve; adsorption-release

柴油机因动力好、燃油效率高等优势得到了广泛应用, 随着国家柴油车排放法规不断升级, 采用

高效 NO_x 净化技术实现对柴油车尾气 NO_x 的排放控制成为必要。在柴油机尾气 NO_x 后处理系统中, 选

收稿日期: 2021-11-25。 修订日期: 2021-12-23。

基金项目: 移动源污染排放控制技术国家工程实验室开放基金(NELMS2020A07); 中央高校基本科研业务费项目(FRF-AT-20-12)。

第一作者: 潘柔杏(1996—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 唐晓龙(1977—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2021-11-25. Revised date: 2021-12-23.

First author: PAN Rouxing (1996—), female, Master candidate.

E-mail: 1159385056@qq.com

Correspondent author: TANG Xiaolong (1977—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: txiaolong@126.com

择性催化还原法(SCR)技术应用最为广泛,也是 NO_x 减排最有效的技术^[1-4]。但 SCR 催化剂的活性受尾气温度制约,在尾气温度小于 200 °C 时,即冷启动阶段,SCR 催化剂活性低,限制了 NO_x 的催化净化^[5],该阶段排放的 NO_x 得不到净化直接排放到大气中。因此,对柴油车冷启动阶段 NO_x 高效净化成为业界关注的焦点。近年来,被动 NO_x 吸附剂(PNA)应运而生,该技术旨在低温(< 200 °C)下吸附存储 NO,随尾气温度的升高(> 200 °C), NO_x 得以释放进入下游 SCR 单元完成净化,同时 PNA 吸附性能得到再生,为下一冷启动做准备。

众多 PNA 材料中,Pd/分子筛类材料因表现出优异的低温 NO 吸附、高温 NO_x 释放性能,抗硫性以及水热稳定性^[6-13],成为 PNA 材料首选。Pd/分子筛中 Pd 物种存在形式丰富,包括分子筛外表面的 PdO_x 团簇,Pd 金属颗粒和分子筛骨架内阳离子位置的 Pd 离子,Pd 离子是主要的 NO 活性吸附位点^[6, 14-15]。相比大孔 BEA 和微孔 SSZ-13 分子筛,Pd 在 ZSM-5 中分散最好,SSZ-13 小孔径抑制 Pd 分散使大部分 Pd 以 PdO_2 团簇形式存在^[15-16]。在不同 Pd 负载方式(等体积浸渍、过量浸渍、液相离子交换和固相离子交换法)中研究发现水溶液法优于固相法^[17]。等体积浸渍法可实现 Pd 实际负载量近似于理论负载量,但 PdO 含量多。而离子交换法 Pd 含量虽远低于理论负载量,但其分散性较好^[18]。Khivantsev 等^[16]研究发现 O_2 可促进 Pd/SSZ-13 的 NO 吸附能力(NO_x/Pd 值提高 2 倍)。而 H_2O 存在抑制了材料 NO 吸附能力,通过与 NO 竞争 Pd^{2+} , PdO_2 吸附位点及分子筛骨架酸性位点^[16, 19]。 O_2 和 H_2O 作为柴油机尾气重要组分对 PNA 材料的性能影响不可忽视。

本文从气氛(O_2 、 H_2O)和 Pd 负载方式角度出发考察了单一及多复合因素对 Pd/ZSM-5 低温吸附 NO 和高温释放性能的影响。利用 NO 吸附-释放和 NO 程序升温脱附(NO-TPD)测试进行活性研究。通过 X 射线衍射(XRD)、 N_2 吸附-脱附曲线测定(BET)、透射电子显微镜(TEM)、原位漫反射 Fourier 变换红外光谱(*In situ*-DRIFT)和 NH_3 程序升温脱附(NH_3 -TPD)表征,从材料孔结构,Pd 物种以及酸性质等方面探究气氛以及制备方法对 PNA 性能的影响。

1 实验

1.1 材料制备

选取 $m(\text{Si})/m(\text{Al})$ 质量比为 11.5 的 Na-ZSM-5,将其与 1 mol/L NH_4NO_3 溶液于 80 °C 条件下离子交

换 2 次,每次搅拌 2 h 后洗涤干燥。最后 550 °C 焙烧 2 h 得到 H-ZSM-5 材料。使用 PdNO_3 (Pd 含量 12%~16%,Alfa Aesar)前驱体溶液通过等体积浸渍法(IM)和离子交换法(ION)将 1% Pd 负载于 H-ZSM-5,于 80 °C 过夜干燥,500 °C 焙烧 4 h,得到 1% Pd/ZSM-5。分别记为 Pd/Z5-IM, Pd/Z5-ION。

1.2 活性测试

材料活性测试是在连续流石英反应器系统中进行的,气体流量用 MKS 仪器公司的配气系统控制, NO_x 浓度(NO 、 NO_2)通过 Thermo Fisher Scientific 公司的 Antaris IGS 气相分析仪进行检测。

NO 吸附前,样品(40~80 目)需在 10% O_2/N_2 (混合气总流量为 250 mL/min)氛围中于 500 °C(升温速率 5 °C/min)预处理 1 h(记为 Pd/Z5-IM-O, Pd/Z5-ION-O)。为了进一步研究 O_2 对材料低温吸附 NO 的影响,对 Pd/Z5-IM 进行无氧气氛预处理,即预处理气体 250 mL/min N_2 (记为 Pd/Z5-IM-N)。

NO 吸附-释放测试中,全过程反应气不变。样品在含 O_2 预处理后降温至 100 °C,将预处理气氛切换到旁路,并加入 200 $\mu\text{L/L}$ NO, 5% H_2O (应用时)。待稳定后,反应气切换回反应器进行 10 min 吸附,随后升温至 550 °C(10 °C/min)。在 NO-TPD 中, Pd/Z5-IM-O 样品预处理结束后冷却至 100 °C,随后切入反应气氛(分别为 200 $\mu\text{L/L}$ NO, 10% O_2 , N_2 作平衡气; 200 $\mu\text{L/L}$ NO, N_2 作平衡气)吸附 1 h,待吸附饱和后,切断 NO 气氛,直到出口 NO_x 浓度基本为背景值时,将反应器以 10 °C/min 升温到 550 °C。整个实验过程中保持气体总流量不变。

1.3 表征方法

利用 Micromeritics ASAP 2020 型 N_2 吸附分析仪分析材料孔结构,获得材料的 BET 比表面积、孔容等信息。利用 X'Pert PRO MPD 型 X 射线衍射仪分析材料结构,采用 JEM-2100UHR 型透射电子显微镜分析材料 Pd 物种分布状态。采用常规流通式反应器 NH_3 -TPD 分析材料酸性质。样品在 500 °C、10% O_2/N_2 中预处理 2 h 后冷却至 100 °C,切换至 N_2 吹扫 0.5 h。用 1% NH_3/N_2 在 100 °C 吸附 1 h,吸附饱和后,通 N_2 吹扫 1 h 除去物理吸附 NH_3 。反应器以 10 °C/min 的升温速率升至 650 °C。

用 Bruker TENSOR 27 型 Fourier 红外光谱仪分析材料中 Pd 形态。NO *in situ*-DRIFT 测试中,样品在 500 °C、10% O_2/N_2 (100 mL/min)预处理 2 h 以去除表面杂质,并冷却至 25 °C 采集背景光谱。气氛分别切换为 2 000 $\mu\text{L/L}$ NO/N_2 (25 mL), 20% O_2/N_2

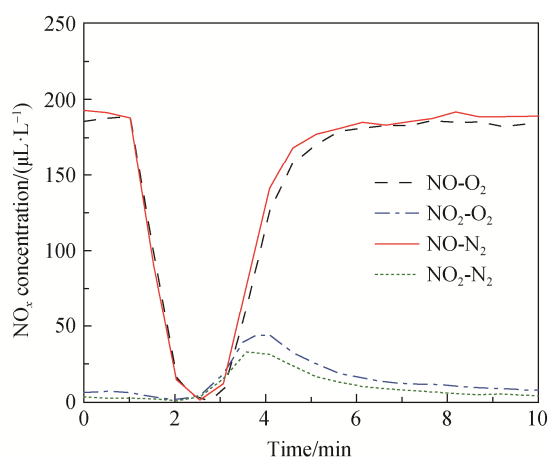
(75 mL)与 2 000 $\mu\text{L/L}$ NO/N_2 , N_2 进行吸附并采谱 30 min, 随后在相应相同气氛下逐渐升温至所需温度, 采集不同温度下的吸附光谱。而脱附光谱在 25 $^{\circ}\text{C}$ 吸附 30 min 后, 分别切换为 20% O_2/N_2 与 N_2 采集 30 min, 并采集相应气氛下不同温度光谱。此外, 对 Pd/Z5-IM-N 在无 O_2 条件, 即 500 $^{\circ}\text{C}$, N_2 (100 mL/min)下预处理 2 h, 冷却至 25 $^{\circ}\text{C}$ 采集背景光谱。在 2 000 $\mu\text{L/L}$ NO, N_2 下吸附并采谱 30 min, 并逐渐升温至所需温度, 采集不同温度下的吸附光谱, 而脱附光谱在吸附 30 min 后, 切换为 N_2 采集 30 min, 并采集 N_2 下不同温度的光谱。进一步研究 O_2 对 NO 吸附性能的影响。对于 CO in situ-DRIFT , 样品在 10% O_2/N_2 (100 mL/min), 500 $^{\circ}\text{C}$ 中预氧化处理 1 h 后, 切换至 N_2 吹扫 1 h, 并冷却至 25 $^{\circ}\text{C}$, 在该温度稳定 10 min 后采集背景光谱。切换气氛至 2 000 $\mu\text{L/L}$ CO/N_2 , N_2 做平衡气进行吸附并连续采谱 30 min。吸附饱和后, 样品先在 25 $^{\circ}\text{C}$ 用 N_2 吹扫

30 min, 然后在 N_2 下加热到所需温度。

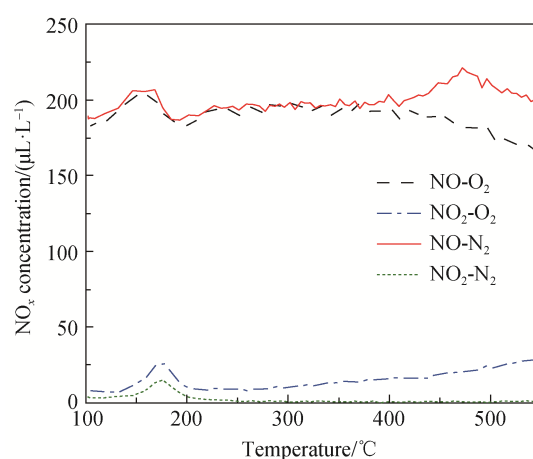
2 结果与讨论

2.1 不同因素对 Pd/ZSM-5 低温吸附-高温释放 NO_x 性能的影响

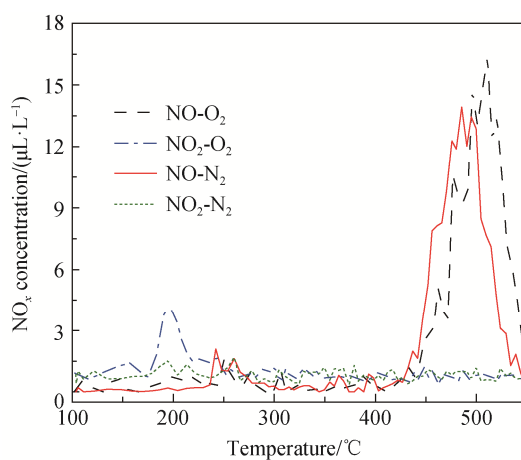
2.1.1 O_2 的影响 有无 O_2 存在时 1% Pd/Z5-IM-O 的 NO 吸附-释放性能及 NO-TPD 曲线如图 1 所示, 表 1 为 NO_x 吸附/释放量。图 1a 中 1 min 后 NO 通入反应器开始吸附, 2 种气氛下, 样品 NO 最大吸附点的出口浓度均接近 0, 可见材料在 100 $^{\circ}\text{C}$ 有明显的 NO 吸附能力。 O_2 存在时 NO 吸附峰较宽, NO 吸附能力有所提高, 如表 1(NO 吸附量提高了 6.8%)。随着 NO 吸附, 2 种样品均释放出 NO_2 , O_2 存在时 NO_2 释放量明显增多。研究得出 NO_2 生成与分子筛外表面 PdO_x 团簇有关 [$\text{Pd(IV)O}_2 + 2\text{NO} \rightarrow (\text{NO})\text{Pd(II)O} + \text{NO}_2^{[16]}$], 此外, O_2 在一定程度上也提高了 NO 转化为 NO_2 的能力。 NO_x 释放阶段



(a) NO adsorption curve of Pd/Z5-IM-O with or without O_2



(b) NO release curve of Pd/Z5-IM-O with or without O_2



(c) NO-TPD of Pd/Z5-IM-O with or without O_2

图 1 1% Pd/Z5-IM-O 在有无 O_2 条件下 NO 吸附-释放测试和 NO-TPD 曲线
Fig. 1 NO adsorption-release test and NO-TPD of 1% Pd/Z5-IM-O with or without O_2

(图 1b), 在高温区, O_2 存在时进口 NO 氧化转化为 NO_2 被释放, 而无 O_2 条件下仅存在 NO 释放。前后者吸附的 NO_x 释放量分别为 81%、63%。可见 O_2 有助于材料吸附能力的再生。NO-TPD 中, O_2 存在时 200 °C 出现了明显 NO_2 释放峰, 可实现 NO_x 的部

分低温释放。在二者 NO_x 释放量相似情况下, 相比无 O_2 条件, O_2 存在时 NO 释放量有所降低而 NO_2 释放量明显增加(如表 1), 进一步表明 O_2 对 NO 氧化转化的贡献。 O_2 不仅可提高 NO 吸附能力, 也可促进 NO_x 低温释放, 提高材料再生能力。

表 1 有无 O_2 存在条件下 Pd/Z5-IM 吸附-释放 NO_x 性能
Table 1 NO_x adsorption-release performance of Pd/Z5-IM with or without O_2

Amount of adsorption or release/($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)		NO Adsorption-release test		NO-TPD	
		200 $\mu\text{L/L}(\text{NO}+10\% (\text{O}_2+\text{N}_2))$	200 $\mu\text{L/L}(\text{NO}+\text{N}_2)$	NO-TPD- O_2+N_2	NO-TPD- N_2
100 °C	NO	-107.9	-101.1		
	NO_2	19.5	16.2		
	NO_x	-88.4	-84.9		
100–500 °C	NO	-13.3	64.8	181.0	197.2
	NO_2	84.6	-11.3	22.0	2.5
	NO_x	71.3	53.5	203.0	199.7

In the table, negative numbers indicate the amount of adsorption of the corresponding pollutants, and positive numbers indicate the amount of release.

2.1.2 负载方法和 H_2O 的影响 分别测试了 Pd/Z5-IM-O 和 Pd/Z5-ION-O 在 200 $\mu\text{L/L}$ NO, 10% O_2/N_2 气氛下 NO 吸附-释放性能。在此基础上, 继续考察 H_2O 引入的影响。如图 2 所示(NO_x 吸附/释放量见表 2), 对于 Pd 负载方式, 在 NO 吸附阶段, 无论有无 H_2O , Pd/Z5-IM-O 的 NO 吸附能力均强于 Pd/Z5-ION-O(干气下, Pd/Z5-IM-O 的 NO 吸附量约为 Pd/Z5-ION-O 的 2 倍; 含 H_2O 下, 约为 Pd/Z5-ION-O 的 4.5 倍)。可见, 浸渍法负载 Pd 样品存在更多 NO 活性吸附位点。在升温释放阶段, 由图 2a 和图 2c 可见, Pd/Z5-IM-O 和 Pd/Z5-ION-O 均存在低温 NO_x 释放峰(~ 170 °C), 前者高温 NO_x 释放范围为 200~550 °C, 而后者缩小为 200~430 °C, 这有利于材料吸附能力再生。2 种 Pd 负载方式样品均出现高温 NO 吸附和 NO_2 转化释放现象。Pd/Z5-IM-O 在大于 400 °C 时, 出现 NO 吸附峰且 NO_2 过量释放, 而 Pd/Z5-ION-O 出现在 250~450 °C 间, 当大于 450 °C 时, NO 吸附量降低且近似于 NO_2 释放量。这是由于不同 Pd 负载方式材料对 NO 起氧化作用的 PdO_x 物种不同。相

比离子交换法, 等体积浸渍法提高了材料的 NO 吸附-释放能力。

当气氛中含有一定量 H_2O , Pd/Z5-IM-O、Pd/Z5-ION-O 的 NO_x 吸附能力均减弱(表 2 所示), 研究发现 H_2O 可与 NO_x 竞争 Pd(II)活性位点^[20], 可抑制分子筛外表面 PdO_2 团簇的 NO 氧化能力^[16], 还容易占据分子筛骨架的酸位点, 降低 Brønsted 酸位点对 NO_x 的弱吸附能力^[19]。在升温到约 170 °C 时, Pd/Z5-IM-O、Pd/Z5-ION-O 出现了弱 NO 吸附峰, 这是因为 H_2O 蒸发恢复了部分 NO 吸附位点。Pd/Z5-ION-O 在吸附阶段释放出更多的 NO, 且在 200 °C 以上 NO_2 几乎不释放, NO 释放峰也明显降低。可见, 吸附的 NO 在 100 °C 已大部分脱附释放。而 Pd/Z5-IM-O 在大于 170 °C 时, 主要以 NO 释放。 H_2O 存在抑制了高温 NO 转化 NO_2 。这与 H_2O 可抑制 PdO_x 吸附位点的 NO 吸附能力一致, 其加速了 NO_x 释放(表 2 中 NO_x 释放量大于 NO_x 吸附量), 使第一次反应未释放的 NO_x 也完全释放出来。可知, H_2O 可抑制 NO 吸附能力, 但增加了 NO_x 释放能力, 这有益于材料重复利用。

表 2 不同负载方式和气氛下材料的吸附-释放性能
Table 2 Adsorption-release performance of materials under different loading modes and atmospheres

NO_x concentration/($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)	Temperature/°C	1% Pd/Z5-IM-O		1% Pd/Z5-ION-O	
		200 $\mu\text{L/L}(\text{NO}+10\% \text{O}_2/\text{N}_2)$	200 $\mu\text{L/L}(\text{NO}+5\% \text{H}_2\text{O}+10\% \text{O}_2/\text{N}_2)$	200 $\mu\text{L/L}(\text{NO}+10\% \text{O}_2/\text{N}_2)$	200 $\mu\text{L/L}(\text{NO}+5\% \text{H}_2\text{O}+10\% \text{O}_2/\text{N}_2)$
Amount of adsorption	100	87.1	65.7	43.2	14.1
Amount of release	100–550	78.0	90.0	32.5	33.6

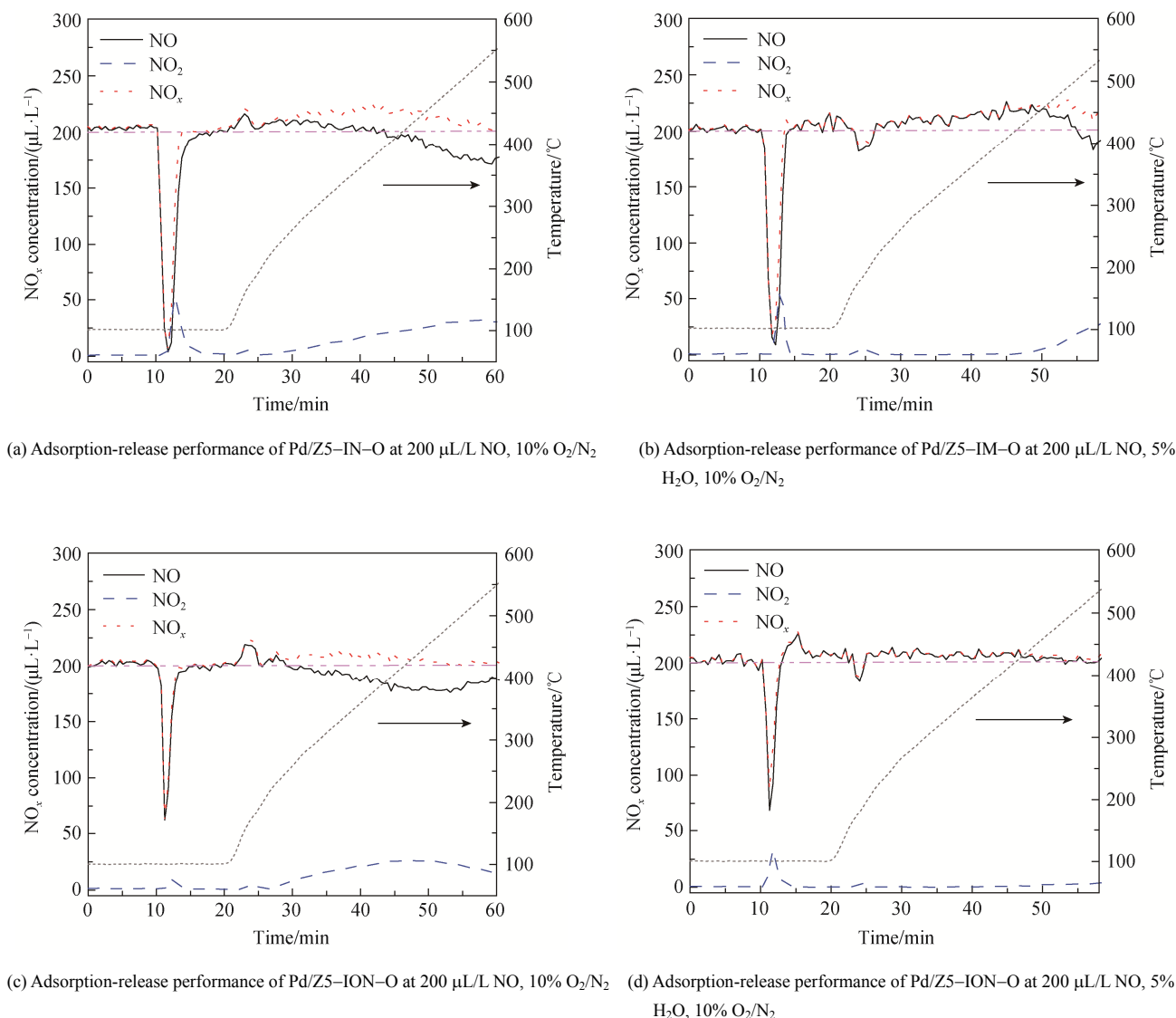


图 2 1% Pd/Z5-IM-O、1% Pd/Z5-ION-O 在不同气氛下的吸附-释放性能

Fig. 2 Adsorption-release performance of 1% Pd/Z5-IM-O and 1% Pd/Z5-ION-O in a different atmosphere

2.2 表征分析

2.2.1 结构性质分析 ZSM-5、Pd/Z5-IM 和 Pd/Z5-ION 的 XRD 谱、孔结构分别如图 3、表 3 所示。H-ZSM-5 的 XRD 谱与 MFI 骨架衍射谱一致。不同方式负载 Pd 后, 样品骨架结构保持不变。由表 3 可知, 3 个样品具有相似的总孔容($0.21 \text{ m}^3/\text{g}$)和微孔孔容($0.12 \text{ m}^3/\text{g}$), 说明 Pd 负载对分子筛孔容影响不大。对于微孔面积, 纯 H-ZSM-5 样品为 $222.5 \text{ m}^2/\text{g}$, Pd/Z5-IM 样品变化不明显, 而 Pd/Z5-ION 的微孔面积有所降低, 这是因为 Pd 阳离子进入分子筛孔道造成部分孔道堵塞。对于外表面积, Pd/Z5-IM 明显低于 H-ZSM-5, 这是由于浸渍法使 Pd 以团簇形式存在于分子筛外表面。Pd/Z5-ION 的外表面积反而增大, 在不破坏分子筛骨架结构下, 离子交换法使分子筛部分脱铝或

脱硅造成的^[18]。

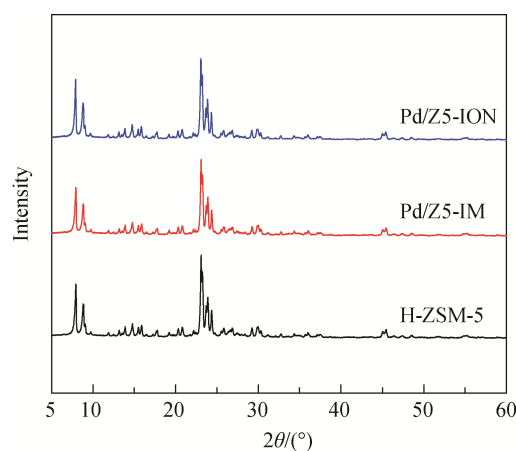


图 3 不同材料的 XRD 谱

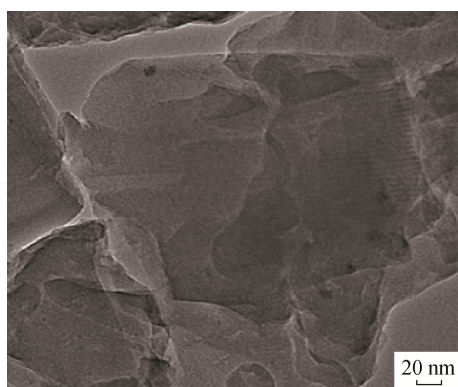
Fig. 3 XRD patterns of different materials

表 3 材料孔结构
Table 3 Materials pore structure

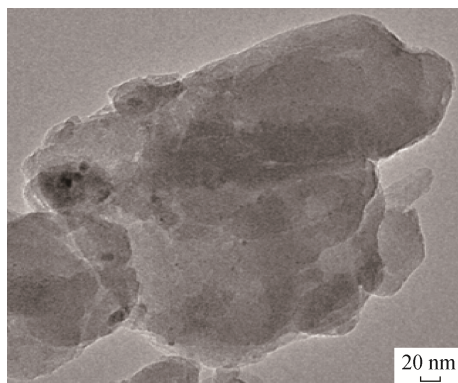
Samples	Surface area/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)			Pore volume/($\text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	
	S_{BET}^1	S_{micro}^2	S_{ext}^3	V_{tot}^4	V_{micro}^5
H-ZSM-5	342.7	222.5	120.15	0.21	0.12
1% Pd/Z5-IM	329.9	225.6	104.25	0.21	0.12
1% Pd/Z5-ION	348.7	218.3	130.45	0.22	0.12

In the Table, 1 refers to the total surface area of BET; 2 refers to the micropore area; 3 refers to the external surface area; 4 refers to the total pore volume; 5 refers to the micropore volume.

2.2.2 Pd 物种分析 利用 TEM, *in situ*-DRIFT 手段分析材料中 Pd 物种存在状态。Pd/Z5-IM 和 Pd/Z5-ION 的 TEM 照片如图 4 所示, 可见 Pd 分散存在一定不均匀性, 外表面均存在 Pd 团簇。为进一步探究 Pd 物种状态, 下文通过 NO *in situ*-DRIFT 和 CO *in situ*-DRIFT 进行分析。



(a) Pd/Z5-IM



(b) Pd/Z5-ION

图 4 Pd/Z5-IM 和 Pd/Z5-ION 的 TEM 照片
Fig. 4 TEM images of Pd/Z5-IM and Pd/Z5-ION

1) NO *in situ*-DRIFT 为了研究 O_2 和 Pd 负载方式对材料 NO_x 性能的影响机制, 1% Pd/Z5-IM-O 在 NO、10% O_2/N_2 和 NO/N_2 ; 1% Pd/Z5-ION-O 在 NO、10% O_2/N_2 及 1% Pd/Z5-IM-N 在 NO/N_2 下吸附 NO *in situ*-DRIFT 谱如图 5。由图 5 可见 2 137、1 879、1 831、1 601 cm^{-1} 等特征吸附峰, 2 137 cm^{-1}

归属于 NO^+ 与分子筛骨架上 AlO_2^- 相互作用的 N—O 拉伸频^[21–22]。在 100 $^\circ\text{C}$ 以上, 该处峰值强度显著降低, 表明这种相互作用相对较弱。1 879 cm^{-1} 和 1 831 cm^{-1} 处的吸附峰归属于 NO 吸附在阳离子 Pd 上。Descorme 等将这 2 处峰分别归属于 Pd^{2+} —NO 和 Pd^+ —NO^[23]。本研究发现在无 O_2 气氛下反应体系也可生成 NO_2 , 考虑 NO 可将 Pd^{2+} 还原为 Pd^+ 并生成 NO_2 , 这与 Descorme 的观点一致。1 600 cm^{-1} 区域的吸附峰是 N_2O_3 的特征, 通过 PdO 和 Bronsted 酸位点 NO_2 析出可促进硝酸盐形成^[22, 24]。而硝酸盐一般不与 Pd 阳离子配位。

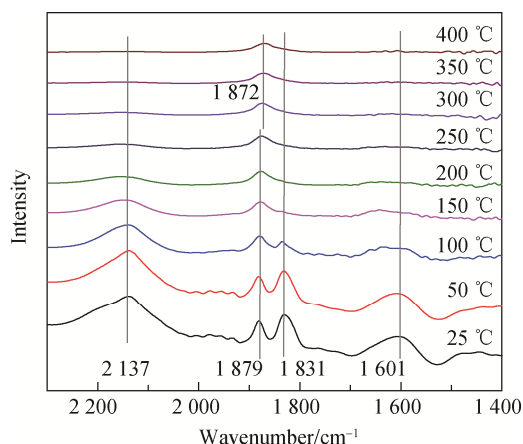
在 O_2 引入后(图 5a 和图 5b), 归属于 Pd^{2+} —NO 的特征峰变化不明显。而归属于 NO^+ 的峰强增强, 随温度峰强变化程度减弱。归属于 Pd^+ —NO 的峰强也明显增加, 说明 O_2 促进了 Pd 颗粒还原, 这与 CO *in situ*-DRIFT(图 7)的现象相一致。该吸附峰不稳定, 随温度升高到 150 $^\circ\text{C}$ 消失。图 5b 中, 1 596 cm^{-1} 处峰在 O_2 引入后移到 1 601 cm^{-1} 处, 且峰强增加, 随温度变化减弱, 100 $^\circ\text{C}$ 仍存在。可见在硝酸盐带出现的 1 670~1 570 cm^{-1} 范围内峰强度随 O_2 引入而增加。 O_2 促进硝酸盐形成可以解释 NO 吸附-释放测试和 NO-TPD(图 1)中 NO_2 释放峰增加。以上结果也能解释上述 NO 吸附能力的变化, 即在含 NO 气氛中加入 O_2 提高了 Pd/ZSM-5 的 NO 吸附存储能力。这与 NO^+ 和 Pd^+ —NO 的存在有关。为了进一步研究 O_2 的影响, 将预处理气氛中 O_2 扣除, 仅在 N_2 下进行预处理, Pd/Z5-IM-N 在 NO/N_2 下采集的吸附光谱如图 5d。与图 5b 相比, 发现无 O_2 预处理下, Pd/Z5-IM-N 在 2 137、1 831、1 596 cm^{-1} 处的特征吸附峰明显降低, 与分子筛骨架 AlO_2^- 相互作用的 NO^+ 、 Pd^+ 、硝酸盐明显减少。可见, 预处理 O_2 提高了 NO^+ 与分子筛骨架上 AlO_2^- 相互作用且形成较多 Pd^+ 物种, 有助于 Pd 分散。

有无 O_2 对释放阶段的影响分析如图 6(1% Pd/Z5-IM-O 在 10% O_2/N_2 和 N_2 下的脱附 NO *in situ*-DRIFT 谱)。切断 NO 后, O_2 存在条件下, 归属于 Pd^{2+} —NO 峰的峰强随温度升高明显降低, 说明 Pd^{2+} 吸附的 NO 脱附释放。而无 O_2 条件时, 高温下该峰仍存在。这解释了无 O_2 、小于 400 $^\circ\text{C}$ 时材料几乎无 NO_x 释放, 再生能力差。此外, 有 O_2 时, 1 831 cm^{-1} 处峰强明显增加, 这与吸附 NO *in situ*-DRIFT(图 5a 和图 5b)谱相一致, 进一步证明了 O_2 可促进 Pd^+ 形成。在硝酸盐出现 1 670~1 570 cm^{-1} 的峰峰强明显增加且在 200 $^\circ\text{C}$ 下消失, 这解释了 O_2 对 NO 的氧化转

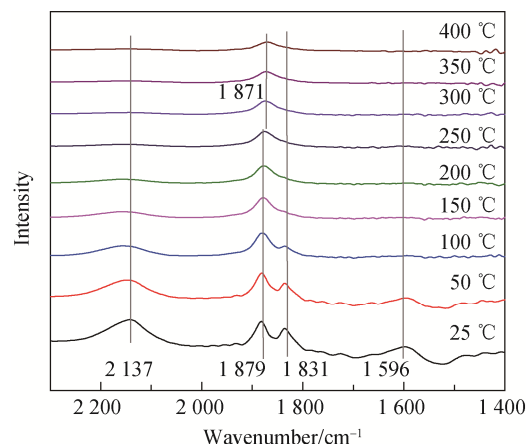
化作用及低温 NO_2 释放。

对于 2 种负载方式的样品(图 5a 和图 5c), 在 $1\ 879$ 、 $1\ 831\ \text{cm}^{-1}$ 处吸附峰差异较小, 2 样品在 $1\ 879\ \text{cm}^{-1}$ 处随温度分别偏移至 $1\ 872$ 、 $1\ 875\ \text{cm}^{-1}$

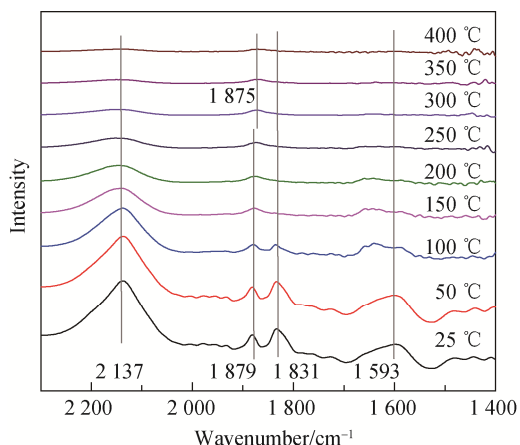
处, 而 Pd/Z5-ION-O 在 $1\ 875\ \text{cm}^{-1}$ 处峰强较弱且在 $350\ ^\circ\text{C}$ 消失。这是因为高温下离子交换法中 Pd^{2+} 不稳定。Pd/Z5-IM-O 在硝酸盐出现的谱带处, 峰强有所增加。这与较好的 NO 吸附能力有关。



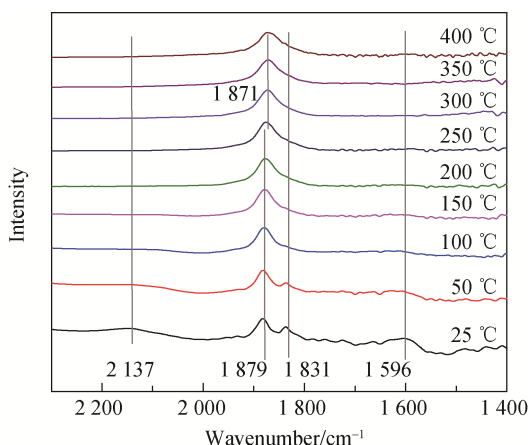
(a) Adsorption NO *in situ*-DRIFT spectra of 1% Pd/Z5-IM-O at NO, 10% O_2/N_2



(b) Adsorption NO *in situ*-DRIFT spectra of 1% Pd/Z5-IM-O at NO/ N_2



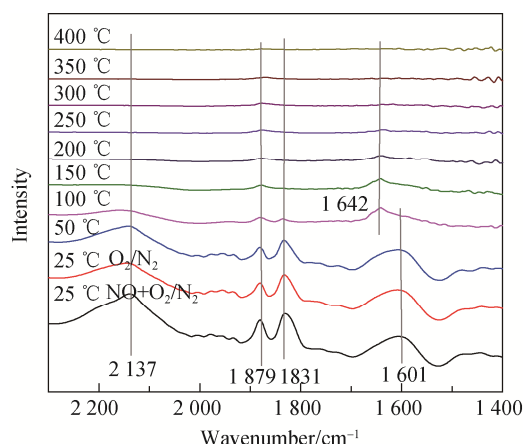
(c) Adsorption NO *in situ*-DRIFT spectra of 1% Pd/Z5-ION-O at NO, 10% O_2/N_2



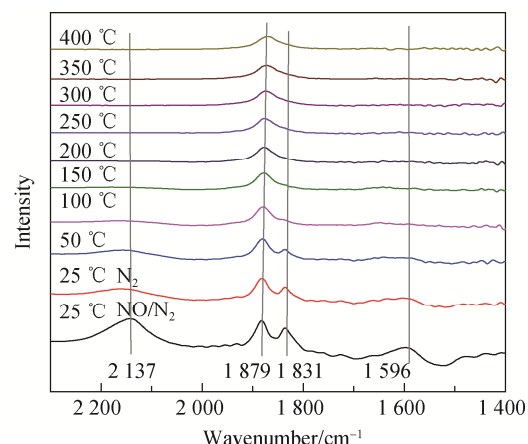
(d) Adsorption NO *in situ*-DRIFT spectra of 1% Pd/Z5-IM-N at NO/ N_2

图 5 1% Pd/Z5-IM-O 在 NO, 10% O_2/N_2 (a); NO/ N_2 (b); 1% Pd/Z5-ION-O 在 NO, 10% O_2/N_2 (c); 1% Pd/Z5-IM-N 在 NO/ N_2 (d) 下的吸附 NO *in situ*-DRIFT 谱

Fig. 5 Adsorption NO *in situ*-DRIFT spectra of 1% Pd/Z5-IM-O at NO, 10% O_2/N_2 (a); NO/ N_2 (b); 1% Pd/Z5-ION-O at NO, 10% O_2/N_2 (c); 1% Pd/Z5-IM-N at NO/ N_2 (d)



(a) Desorption NO *in situ*-DRIFT spectra of 1% Pd/Z5-IM-O at 10% O_2/N_2

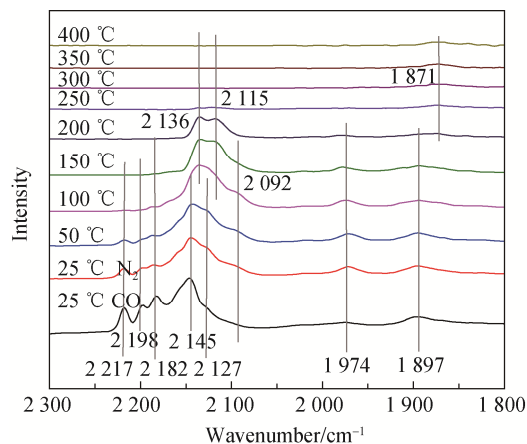


(b) Desorption NO *in situ*-DRIFT spectra of 1% Pd/Z5-IM-O at N_2

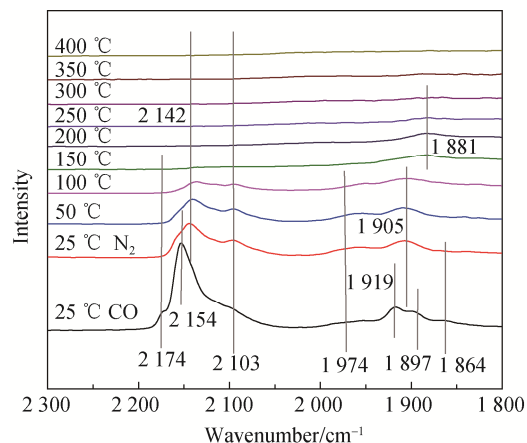
图 6 1% Pd/Z5-IM-O 在 10% O_2/N_2 、 N_2 下的脱附 NO *in situ*-DRIFT 谱

Fig. 6 Desorption NO *in situ*-DRIFT spectra of 1% Pd/Z5-IM-O at 10% O_2/N_2 and N_2

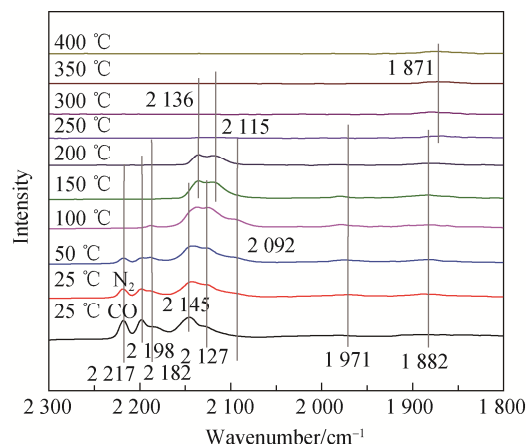
2) CO *in situ*-DRIFT 为了进一步证实 O₂ 预处理和不同 Pd 负载方式对 Pd 物种存在形态的变化, Pd/Z5-IM-O、Pd/Z5-IM-N 和 Pd/Z5-ION-O 的 CO *in situ*-DRIFT 谱如图 7 所示。由图 7 可见, Pd/Z5-IM-O 和 Pd/Z5-ION-O 表现出较为相似的吸附峰, 而 Pd/Z5-IM-N 的吸附峰种类明显减少。这



(a) CO *in situ*-DRIFT spectra of 1% Pd/Z5-IM at 10% O₂/N₂



(b) CO *in situ*-DRIFT spectra of 1% Pd/Z5-IM at N₂



(c) CO *in situ*-DRIFT spectra of 1% Pd/Z5-ION at 10% O₂/N₂

图 7 1% Pd/Z5-IM 在 10% O₂/N₂ (a); N₂ (b); 1% Pd/Z5-ION 在 10% O₂/N₂ (c) 预处理后的 CO *in situ*-DRIFT 谱

Fig. 7 CO *in situ*-DRIFT spectra of 1% Pd/Z5-IM at 10% O₂/N₂ (a); N₂ (b); 1% Pd/Z5-ION at 10% O₂/N₂ (c)

是因为 O₂ 预处理可使 Pd 存在多种形态及分布位置, 可见预处理气氛的影响更为显著。CO 在 25 °C 饱和和吸附后, 2 种 Pd 负载方式材料在 2 217、2 198 cm⁻¹ 和 2 182 cm⁻¹ 处均出现吸附峰, 前 2 吸附峰归属于 Pd³⁺-CO^[25], 后者是一种典型的 Pd²⁺-CO 吸附峰, CO 吸附在与活性氧配体的 Pd²⁺ 上^[15]。Pd/Z5-IM-O 在 2 182 cm⁻¹ 处的吸附峰强明显高于 Pd/Z5-ION-O, 可见浸渍法形成较多的 Pd²⁺ 物种。3 种 CO-吸附峰随温度升高逐渐减弱并消失在 100 °C, 这分别是因为 Pd³⁺-CO 不稳定及 CO 与 Pd²⁺ 发生氧化还原反应。Pd/Z5-IM-N 在 2 174 cm⁻¹ 处出现弱吸附峰, Castoldi 等^[26]将这归属于以小团簇形式存在的 Pd²⁺-CO 吸附峰, 该峰在 25 °C N₂ 吹扫时即消失。此外, 在 2 154 cm⁻¹ 处归属于 Pd²⁺-CO^[27] 的吸附峰明显较强, 而未发现 Pd³⁺-CO 吸附峰, O₂ 存在可与部分 Pd²⁺ 发生氧化反应。25 °C N₂ 吹扫时, 该峰偏移至 2 142 cm⁻¹ 处并明显减弱, 随温度升高在 200 °C 消失。2 种负载方式的材料在 2 145、2 127 cm⁻¹ 处均出现吸附峰, 分别归属于 CO 吸附在与骨架氧配位的 Pd²⁺ 上^[15] 和 Pd⁺-CO^[25]。随温度升高分别偏移至 2 136 cm⁻¹ 和 2 115 cm⁻¹ 处, 并在 250 °C 消失。2 145 cm⁻¹ 和 2 136 cm⁻¹ 处 Pd/Z5-IM-O 的峰强均高于 Pd/Z5-ION-O, 这表明前者产生更多的 NO 吸附位点 Pd²⁺。

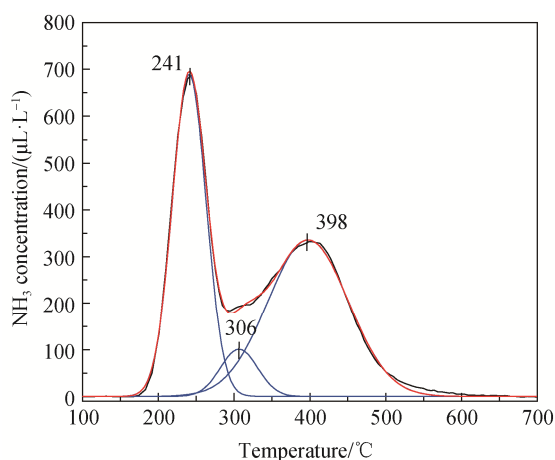
除 Pdⁿ⁺ 外, 3 个样品中还存在金属 Pd。Pd/Z5-IM-N 在 2 103 cm⁻¹ 处的吸附峰归属于 Pd⁰-CO, 2 000~1 900 cm⁻¹ 吸附峰归属于 Pd₂⁰-CO, 小于 1 900 cm⁻¹ 吸附峰归属于 Pd₃⁰-CO^[15]。可见 Pd/Z5-IM-N 中 Pd 颗粒存在形态较丰富, O₂ 预处理可对部分 Pd 颗粒进行氧化。

2.2.3 酸性质分析 为了进一步说明样品酸性质和 NO 吸附之间的关系, 对 HZSM-5、1% Pd/Z5-IM、1% Pd/Z5-ION 进行了 NH₃-TPD 分析(图 8)。从最佳拟合曲线的设置参数, 测定了不同样品的酸性。酸量、强度和分布可以分别从峰的面积、位置和形状得到, 其中酸量记录在表 4。

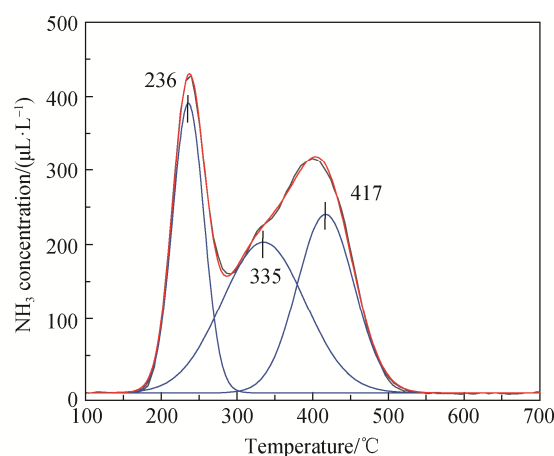
3 个样品均出现 3 个释放特征峰。~230 °C 释放峰归属于吸附在弱氢键或物理吸附 NH₃ 释放^[28-29]。~340 °C 释放峰归属于与 Lewis 酸位点(L 酸)结合 NH₃ 释放, ~400 °C 释放峰归属于 Bronsted 酸位点(B 酸)结合 NH₃ 释放^[30]。由图 8 可见, Pd 负载后~230 °C 释放峰明显下降, 这是因为 Pd 负载消耗了质子。Pd/Z5-IM 降幅较大, 可见等体积浸渍法中存在较多的 Pd。此外, Pd 负载后, NH₃-TPD 曲线在 330 °C 附近出现了新释放峰, 这归因于分散在 ZSM-5 中 Pd

物种对 NH_3 释放^[31-32]。Pd 物种在该温度范围对 NH_3 释放增加了峰 II 的酸量。从表 4 中, 可以看到 Pd 负载后峰 III 也有所降低, 表明 Pd 引入占据分子筛强酸

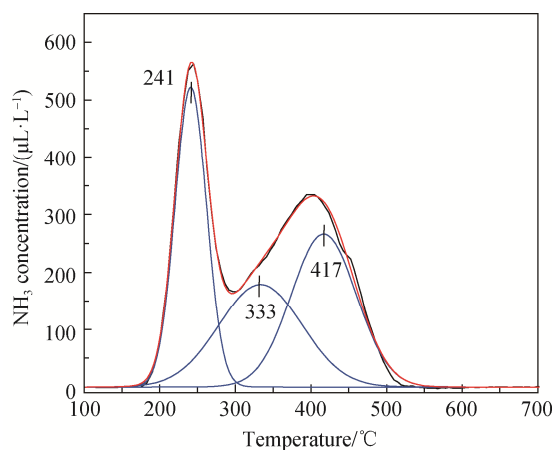
性位点, Pd/Z5-IM 降幅相对较大, 可见其 Pd 量较多。这在 CO *in situ*-DRIFT 中也表明, 等体积浸渍法可形成较多的 Pd, 这对 NO_x 吸附起到重要作用。



(a) Peak profiles of NH_3 -TFD for H-ZSM-5



(b) Peak profiles of NH_3 -TFD for Pd/Z5-IM



(c) Peak profiles of NH_3 -TPD for Pd/Z5-ION

图 8 不同材料 NH_3 -TPD 分峰曲线

Fig. 8 Peak profiles of NH_3 -TPD for different materials

表 4 根据 NH_3 -TPD 曲线计算不同样品酸量

Table 4 Acidity of different samples according to the NH_3 -TPD profiles

Samples	Temperature/°C			NH_3 adsorption amount/(mmol·g ⁻¹)			
	Peak I	Peak II	Peak III	Peak I	Peak II	Peak III	Total amount
HZSM-5	240.84	306.49	397.66	6.88	1.11	8.00	15.99
1% Pd/ZSM-5-IM	235.80	335.13	417.15	3.62	4.99	4.04	12.66
1% Pd/ZSM-5-ION	241.08	333.3	416.99	4.86	4.39	5.13	14.38

3 结论

通过等体积浸渍法和离子交换法将 1% Pd 负载于 ZSM-5 得到 Pd/ZSM-5, 考察不同反应气氛(有无 O_2 、 H_2O)和 Pd 负载方式对 Pd/ZSM-5 的 NO 吸附-释放性能影响。结果表明, O_2 不仅可促进 Pd/ZSM-5

的 NO 吸附能力(NO 吸附量提高 6.8%), 还可实现部分 NO_x 低温($\sim 200^\circ\text{C}$)释放, 有助于材料再生。反应气和预处理气氛中 O_2 增强了 NO^+ 与分子筛骨架上 AlO_2^- 的相互作用且促进 Pd 颗粒还原形成较多 Pd^+ 物种。相比离子交换法, 等体积浸渍法中存在较多 Pd 提高了 NO 吸附能力(NO_x 吸附量提高超过 2

倍), 且高温释放温区从 550 °C 降低至 430 °C, 有利于材料再生。此外, H₂O 与 NO 竞争吸附位点抑制 Pd/ZSM-5 的 NO 吸附能力, 但其加速了 NO_x 释放, 这有益于材料的重复利用。

参考文献:

- [1] HAN L, CAI S X, GAO M, et al. Selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ by using novel catalysts: State of the art and future prospects[J]. *Chem Rev*, 2019, 119(19): 10916–10976.
- [2] 张川, 郭芳, 许俊强, 等. Ce、Zr 改性 Mn/ZSM-5 分子筛催化剂对 C₃H₆-SCR 反应性能的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2019, 47(4): 486–493. ZHANG Chuan, GUO Fang, XU Junqiang, et al. *J Chin Chem Soc*, 2019, 47(4): 486–493.
- [3] WANG D, JANGJOU Y, LIU Y, et al. A comparison of hydrothermal aging effects on NH₃-SCR of NO_x over Cu-SSZ-13 and Cu-SAPO-34 catalysts[J]. *Appl Catal B Environ*, 2015, 165: 438–445.
- [4] FICKEL D W, D'ADDIO E, LAUTERBACH J A, et al. The ammonia selective catalytic reduction activity of copper-exchanged small-pore zeolites[J]. *Appl Catal B Environ*, 2011, 102(3/4): 441–448.
- [5] MISRA C, RUEHL C, COLLINS J, et al. In-use NO_x emissions from diesel and liquefied natural gas refuse trucks equipped with SCR and TWC, respectively[J]. *Environ Sci Technol*, 2017, 51(12): 6981–6989.
- [6] KHIVANTSEV K, JAEGER N R, KOVARIK L, et al. The superior hydrothermal stability of Pd/SSZ-39 in low temperature passive NO_x adsorption (PNA) and methane combustion[J]. *Appl Catal B Environ*, 2021, 280: 119449.
- [7] WANG A, LINDGREN K, DI M, et al. Insight into hydrothermal aging effect on Pd sites over Pd/LTA and Pd/SSZ-13 as PNA and CO oxidation monolith catalysts[J]. *Appl Catal B Environ*, 2020, 278(5): 119315.
- [8] SHAN Y, SUN Y, LI Y, et al. Passive NO adsorption on hydrothermally aged Pd-based small-pore zeolites[J]. *Top Catal*, 2020, 63: 944–953.
- [9] KHIVANTSEV K, WEI X, KOVARIK L, et al. Palladium/ferrierite versus palladium/SSZ-13 passive NO_x adsorbents: adsorbate-controlled location of atomically dispersed palladium(II) in ferrierite determines high activity and stability[J]. *Angew Chem Int Edit*, 2022, 61(3), e202107554.
- [10] KIM Y, HWANG S, LEE J, et al. Comparison of NO_x adsorption/desorption behaviors over Pd/CeO₂ and Pd/SSZ-13 as passive NO_x adsorbents for Cold start application[J]. *Emiss Control Sci Technol*, 2019, 5(2): 172–182.
- [11] JIANG Q, WANG C, SHEN M, et al. The first non-precious metal passive NO_x adsorbent for cold-start applications[J]. *Catal Commun*, 2019, 125(10): 103–107.
- [12] CHENHEN H Y, COLLIER J E, LIU D, et al. Low temperature NO storage of zeolite supported Pd for low temperature diesel engine emission control[J]. *Catal Letters*, 2016, 146(9): 1706–1711.
- [13] CHANG X, LU G, GUO Y, et al. A high effective adsorbent of NO_x: Preparation, characterization and performance of Ca-beta zeolite[J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 2013, 165(1): 113–120.
- [14] ZHANG B, SHEN M, WANG J, et al. Investigation of various Pd species in Pd/BEA for cold start application[J]. *Catalysts*, 2019, 9(3): 247.
- [15] ZHENG Y, KOVARIK L, ENGELHARD M H, et al. Low-temperature Pd/zeolite passive NO_x adsorbents: Structure, performance, and adsorption chemistry[J]. *J Phys Chem C*, 2017, 121(29): 15793–15803.
- [16] KHIVANTSEV K, GAO F, KOVARIK L, et al. Molecular level understanding of how oxygen and carbon monoxide improve NO_x storage in palladium/SSZ-13 passive NO_x adsorbents: The role of NO⁺ and Pd(II)(CO)(NO) species[J]. *J Phys Chem C*, 2018, 122(20): 10820–10827.
- [17] RYOU Y, LEE J, CHO S J, et al. Activation of Pd/SSZ-13 catalyst by hydrothermal aging treatment in passive NO adsorption performance at low temperature for cold start application[J]. *Appl Catal B Environ*, 2017, 212(5): 140–149.
- [18] 李瑞睿. 锰氧化物和分子筛催化剂对氮氧化物的氧化吸附性能研究[D]. 济南大学, 2018. LI Ruirui. Performance of manganese oxides and zeolites for oxidation and adsorption of nitrogen oxides (in Chinese, dissertation). University of Jinan, 2018.
- [19] AMBAST M, KARINSHAK K, RAHMAN B M M, et al. Passive NO_x adsorption on Pd/H-ZSM-5: Experiments and modeling[J]. *Appl Catal B Environ*, 2020, 269(15): 118802.
- [20] GUPTA A, KANG S B, HAROLD M P. NO_x uptake and release on Pd/SSZ-13: Impact of Feed composition and temperature[J]. *Catal Today*, 2021, 360: 411–425.
- [21] GU Y T, MAJUMDAR S S, PIHL J A, et al. Investigation of NO adsorption and desorption phenomena on a Pd/ZSM-5 passive NO_x adsorbent[J]. *Appl Catal B Environ*, 2021, 298: 120561.
- [22] LOBREE L J, AYLOR A W, REIMER J A, et al. NO reduction by CH₄ in the presence of O₂ over Pd-H-ZSM-5[J]. *J Catal*, 1999, 181(2): 189–204.
- [23] DESCORME C, GELIN P, PRIMET M, et al. Infrared study of nitrogen monoxide adsorption on palladium ion-exchanged ZSM-5 catalysts[J]. *Catal Letters*, 1996, 41(3): 133–138.
- [24] SALAVATIFARD T, LOBO R F, GRABOW L C. Linking low and high temperature NO oxidation mechanisms over Brønsted acidic chabazite to dynamic changes of the active site[J]. *J Catal*, 2020, 389: 195–206.
- [25] AYLOR A W, LOBREE L J, REIMER J A, et al. Investigations of the dispersion of Pd in H-ZSM-5[J]. *J Catal*, 1997, 172(2): 453–462.
- [26] CASTOLDI L, MATARRESE R, MORANDI S, et al. Low-temperature Pd/FER NO_x adsorbents: Operando FTIR spectroscopy and performance analysis[J]. *Catal Today*, 2021, 360: 317–325.
- [27] KYRIAKIDOU EI A, LEE J, CHOI J S, et al. A comparative study of silver and palladium-exchanged zeolites in propylene and nitrogen oxide adsorption and desorption for cold-start applications[J]. *Catal Today*, 2021, 360: 220–233.
- [28] KIM J H, KATADA N, IGI H. Determination of the acidic properties of zeolite by theoretical analysis of temperature-programmed desorption of ammonia based on adsorption equilibrium[J]. *J Phys Chem B*, 1997, 101(31): 5969–5977.
- [29] KATADA N, IGI H, MIYAMOTO T. Measurements of acid properties of zeolites by new techniques of temperature-programmed desorption of ammonia[J]. *Catal Surv from Asia*, 1997, 1(2): 215–226.
- [30] BARTHOS R, LONYI F, ONYESTYAK G, et al. An IR, FR, and TPD study on the acidity of H-ZSM-5, sulfated zirconia, and sulfated zirconia-titania using ammonia as the probe molecule[J]. *J Phys Chem B*, 2015, 104(31): 7311–7319.
- [31] LIM J B, JO D, HONG S B. Palladium-exchanged small-pore zeolites with different cage systems as methane combustion catalysts[J]. *Appl Catal B*, 2017, 219: 155–162.
- [32] YU Q, CHEN X, BHAT A, et al. Activation of passive NO_x adsorbents by pretreatment with reaction gas mixture[J]. *Chem Eng J*, 2020, 399: 125727.